

*Basic date*

DERWENT-ACC-NO: 2001-276312  
DERWENT-WEEK: 200129  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Preparation of phenolic hydroxyl group-containing resin composition for molding material and frictional material, comprises adding silanol group-duplicated organopolysiloxane and emulsifier to phenolic OH group-containing resin

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI CHEM INC [MITA]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0224047 (August 6, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 2001048946	February 20, 2001	N/A
009	C08G 008/28	

A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP2001048946A	N/A	1999JP-0224047
	August 6, 1999	

INT-CL\_(IPC): C08G008/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001048946A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - Preparation of resin composition containing phenolic hydroxyl group comprises adding (B) silanol group-duplicated organopolysiloxane and (C) emulsifier to (A) phenolic OH group-containing heat-fused resin, controlling the water content and the phenolic hydroxyl group-containing compound in the mixture, adding (D) a crosslinking agent and (E) catalyst for silanol condensation and removing water.

DETAILED DESCRIPTION - Preparation of resin composition

#### (第 5 実施形態)

本第 5 実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 2 実施形態において、前記ゴム状材料の分子構造中に存在する 2 重結合が、エチレンープロピレンターポリマーなどの様に分子構造中の側鎖に配されているものである。

上記構成より成る第 5 実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 2 実施形態において、側鎖に 2 重結合をもつゴム状材料の場合には、リサイクルを繰り返し実施した場合、ゴム状材料の劣化が少なく、混ぜ合わせて繰り返しリサイクルする時に添加するリサイクル助剤としてのゴム状材料の添加量を少なくできると言う効果を奏する。

#### (第 6 実施形態)

本第 6 実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 3 実施形態において、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂が、A S 樹脂、A B S 樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂であり、前記リサイクル助材が、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂と相容（溶）性を示すゴム状材料によって構成されている。

また、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせるために、前記ゴム状材料は、公知の重合方法によって前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一の分子骨格がもたせてあるゴム状材料によって構成されているものである。

上記構成より成る第 6 実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第 3 実施形態において、A S 樹脂、A B S 樹脂、あるいはそれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンド、あるいはそれらに類する樹脂に相容（溶）性を示すゴムを添加することでリサイクルによって低下する衝撃強度を回復させる作用を奏するとともに、添加するリサイクル助材には、成形品、および、または塗膜の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせてあるので、リサイクル助材の添加によって物性の低下や、塗装を実施する場合には、塗膜の付着性の低下などの不具合いを解消するとともに、リサイクルによって低下す

containing phenolic hydroxyl group comprises adding (B) silanol group-duplicated organopolysiloxane and (C) emulsifier to (A) phenolic OH group-containing, heat-fused, resin, controlling the content of water and phenolic hydroxyl group-containing compound in the mixture so as to satisfy equation (1), and then adding (D) a crosslinking agent and (E) catalyst for silanol condensation.

$$17A + B = \text{greater than or equal to } 5 \quad (1)$$

A = amount of water(wt. %) and 5 or less;

B = amount of phenolic hydroxyl group-having compound and 20 or less.

USE - For molding material and frictional material.

ADVANTAGE - After crosslinking the molecular weight does not change on ageing.

The resin composition provides moldings having good thermoresistance and impact resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

PREPARATION PHENOLIC HYDROXYL GROUP CONTAIN RESIN  
COMPOSITION MATERIAL FRICTION  
MATERIAL COMPRISE ADD SILANOL GROUP DUPLICATE EMULSION  
PHENOLIC GROUP CONTAIN  
RESIN

DERWENT-CLASS: A21 A26 A88

CPI-CODES: A05-C01; A06-A00D; A08-D01; A10-E22A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-084415

上記構成より成る第2実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、ブタジエン系ゴムやエチレン-プロピレンターポリマーなどの様にその分子構造に2重結合を備えているものによって構成されているので、分子構造に2重結合をもつゴム状材料はゴム弾性をもっているので、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を向上、あるいは回復させるという効果を奏する。

#### (第3実施形態)

本第3実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、アクリル系ゴムやエチレン-プロピレンゴムなどの様にその分子構造に2重結合を備えていないものによって構成されているものである。

上記構成より成る第3実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、その分子構造に2重結合を備えていないものによって構成され、分子構造に2重結合をもたないゴム状材料も2重結合をもったゴム状材料と同様にゴム弾性をもっているので、前記ゴム状材料の添加によってリサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を回復させるという効果を奏する。

#### (第4実施形態)

本第4実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第2実施形態において、前記ゴムの分子構造中に存在する2重結合が、ブタジエン系ゴムなどの様に分子構造中の直鎖に配されているものである。

上記構成より成る第4実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第2実施形態において、直鎖に2重結合をもったゴム状材料では、ゴム弾性が大きいのでリサイクル助剤としての添加量を少なくすることができ、リサイクル助剤としてのゴム状材料の添加量を少なくできるという効果を奏する。

DERWENT-ACC-NO: 2001-259407  
DERWENT-WEEK: 200130  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymer composition, useful as a binder for brake pads, comprises a copolymer of a resin containing phenolic groups and an organopolysiloxane resin containing terminal silanol groups.

INVENTOR: KANELLOPOULOS, V; LOUIS-JOSEPH-DOGUE-REDON, I ; MANGARAJ, D ; MCGINNIS, V D ; NAKAMURA, T ; LOUIS-JOSEPH-DOGUE, I

PATENT-ASSIGNEE: NISSHINBO IND INC[NISN]

PRIORITY-DATA: 1999EP-0810697 (August 4, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
AU 200058399 A 000	March 5, 2001 C08G 077/42	N/A
EP 1074573 A1 010	February 7, 2001 C08G 077/42	E
WO 200110935 000	February 15, 2001 C08G 077/42	E
A1		

DESIGNATED-STATES: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE  
IT LI LT LU LV MC MK N  
L PT RO SE SI AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH  
CN CR CU CZ DE DK DM  
DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR  
KZ LC LK LR LS LT LU  
LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI  
SK SL TJ TM TR TT TZ U  
A UG US UZ VN YU ZA ZW AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH  
GM GR IE IT KE LS LU  
MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
	APPL-DATE	

Bond date?  
Priority

ノと表記して使用する力が取り扱いは容易である。

リサイクル助剤のマスターバッチや、前記粉碎材のペレットを製造するには、单軸押し出し機、多軸押し出し機、あるいはブスニダー（ブスコニダー）、バンバリーミキサー、スーパーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラフなどによって加熱溶融し、押し出し、ペレタイザーなどをもちいてペレット化する。粉碎材のペレット化も同様な装置をもちいて実施可能である。

#### （第1実施形態）

本第1実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料は、ポリブタジエン（略号；P B, P B R, P B D）、ブタジエン系ゴム（略号；P B R）、エチレン-プロピレンゴム（略号；E P M, E P R）、エチレン-プロピレンターポリマー（エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー、略号；E P D M）に代表されるオレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、その他のいずれかを主成分とする単品、あるいは、2種類以上のもの（すなわち少なくとも1種類のもの）を混合して使用されるものである。

上記構成より成る第1実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1発明において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴムが、ポリブタジエン、ブタジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンターポリマーに代表されるオレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、その他のいずれかを主成分とする単品、あるいは、2種類以上のものを混合して使用されるので、リサイクルによって低下する衝撃強度や伸びなどの物性を向上、あるいは回復させるという効果を奏する。

#### （第2実施形態）

本第2実施形態の樹脂成形品のリサイクル方法は、前記第1実施形態において、前記リサイクル助材を構成する前記ゴム状材料が、ブタジエン系ゴムやエチレン-プロピレンターポリマーなどの様にその分子構造に2重結合を備えているものによって構成されているものである。

AU 200058399A	N/A	2000AU-0058399
	July 27, 2000	
AU 200058399A	Based on	WO 200110935
	N/A	
EP 1074573A1	N/A	1999EP-0810697
	August 4, 1999	
WO	N/A	2000WO-IB01033
	July 27, 2000	
200110935A1		

INT-CL (IPC): C08G077/42; C08L061/06 ; C08L083/10 ;  
F16D069/02

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 1074573A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - A polymeric composition (I), for friction elements, comprises a copolymer of A) a resin containing phenolic groups and (B) an organopolysiloxane resin containing terminal silanol groups, whereby at least a portion of the phenolic groups is bound the terminal silanol groups.

Tris-neoalkanate titanate is used as a catalyst (C) for the copolymerization reaction.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a process of preparing the composition (I) by (a) mixing (A), (B) and (C) to complete the reaction between the phenolic groups and the terminal silanol groups to yield a paste; (b) cooling down the paste to obtain a solid; (c) grinding the solid into a powder; (d) adding the reticulation agent to the powder; (e) curing the mixture; (f) post-curing the resulting product.

USE - The polymeric composition (I) is useful as a binder for brake pads.  
(claimed)

ADVANTAGE - The composition (I) has a very low affinity for water and brake pads prepared using (I) having improved performance at high temperature and in the wet.

強度に万回性か見られるので好ましくはなく、その様な場合には、互いに積層し配向を相殺する様な工夫が必要となる。

また、それらの分散の大きさは、上述した範囲が望ましく、粉碎してペレット化するとき、例えば、単軸の押し出し機加熱筒の熱によって溶融され、物理的な力によって、細かく分散（さらに細かく分散させる場合は、ニーダーや、2軸の押し出し機などの様に高（強）混練性をもつ押し出し機の使用が望ましい）され、上述した様に結合する。

後者の相溶性とは、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と、リサイクル助材とが加熱溶融の段階において分子レベルで混ざり合い、溶（解、融）け合う場合を定義する。

本実施形態においては、WO 97/38838に記載された成型加工法および塗装方法、塗料が採用可能である。

リサイクル助剤の添加は、（1）成形品を粉碎した粉碎材にブレンド（混合）して使用する場合、（2）粉碎材とリサイクル助剤をブレンドした混合物を押し出し機をもちいて加熱溶融して、ペレット化して使用する場合、（3）成形品を粉碎した粉碎材を押し出し機をもちいて加熱溶融して、ペレット化して得られたリサイクルペレットにリサイクル助剤をブレンドして使用する場合、（4）さらにリサイクルペレットと、リサイクル助剤をブレンドした混合樹脂ペレットを押し出し機をもちいて加熱溶融して、再ペレット化して使用する場合、（5）この様にして得られたりサイクル助剤と加熱溶融してペレット化したペレットに、前記成形品の粉碎材やリサイクル助剤をブレンドしたりするなどの方法がある。

上記の（1）の「成形品を粉碎した粉碎材にブレンドする」場合は、タンブラーなどの混合機をもちいて容易に混合できるので経済的であるが、粉碎材とリサイクル助剤との大きさが異なる場合には、均一に混ざり合わないことが懸念されるので粉碎材の大きさを十分に小さくする必要がある。一般的には粉碎材の大きさは15mm角程度以下が望ましい。（2）の「粉碎材とリサイクル助剤をブレンドした混合物が押し出し機をもちいて加熱溶融され、ペレット化して使用する」場合は加熱溶融混練されるので成形樹脂中にリサイクル助剤が均一の混ざり合

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

POLYMER COMPOSITION USEFUL BIND BRAKE PAD COMPRISE  
COPOLYMER RESIN CONTAIN  
PHENOLIC GROUP RESIN CONTAIN TERMINAL SILANOL GROUP

DERWENT-CLASS: A26 A88 L02 Q63

CPI-CODES: A06-A00E2; A08-D05; A11-C02; A12-H10; L02-F;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]  
018 ; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D02 D86 F27 F26  
F31 F30 ;  
P0453 P0442 P0044 D01 D18 F30 ; M9999 M2073 ; L9999  
L2391 ; L9999  
L2073 ; K9723  
Polymer Index [1.2]  
018 ; Q9999 Q6791 ; Q9999 Q7614 Q7603 ; ND01 ; N9999  
N6155 ; B9999  
B3509 B3485 B3372  
Polymer Index [1.3]  
018 ; D01 D11 D10 D50 D86 F08 F07 ; A999 A157\*R  
Polymer Index [1.4]  
018 ; D01 D50 D11 D10 D95 O\* 6A Ti 4B Tr ; A999 A146  
Polymer Index [2.1]  
018 ; D01 D19 D18 D32 D76 D50 D92 F86 F81 ; P1445\*R F81  
Si 4A ;  
M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; K9723  
Polymer Index [2.2]  
018 ; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 F26\*R F30\*R F81  
F86 ; P1445\*R  
F81 Si 4A ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ;  
K9723  
Polymer Index [2.3]  
018 ; Q9999 Q6791 ; Q9999 Q7614 Q7603 ; ND01 ; N9999  
N6155 ; B9999  
B3509 B3485 B3372  
Polymer Index [2.4]  
018 ; D01 D11 D10 D50 D86 F08 F07 ; A999 A157\*R  
Polymer Index [2.5]  
018 ; D01 D50 D11 D10 D95 O\* 6A Ti 4B Tr ; A999 A146

SECONDARY-ACC-NO:

、A B S樹脂にはA S樹脂や、ゴム状材料の少ないA B S樹脂を、また、H I P S樹脂や変性P P E樹脂の場合には、P S樹脂や、ゴム状材料の少ないH I P S樹脂、ポリフェニレンエーテル（オキサイド）樹脂（略号；P P E（O））などを添加して物性のバランスをはかる必要があることは上述した。

材料メーカーの化学プラントによって製造された樹脂は必要に応じて上述した様な添加剤を添加して、ペレット化して成形加工用の材料として市販されている。

材料中に添加された顔料、染料は、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性を示さないものが多いので、顔料、染料などを添加して彩色（「カラーリング」、「着色」などとも言う）を施した場合は、彩色しなかった場合に比べて衝撃強度などの物性は低下することが多い。

実際にA B S樹脂（旭化成工業（株）製A B S樹脂　商品名、およびグレード；スタイラック1911）で材料に白色（主に酸化チタン）で着色したものと着色がしていないナチュラルカラー（自然色）とのI Z O D衝撃強度（測定温度；23°C、測定方法；A S T M-D 256に準拠して測定）は、前者の着色されたものは14.9 k g-cm/cm、後者は17.6 k g-cm/cmの結果を得た。

この様に、着色された成形材料の衝撃強度が低下するのは、添加されている顔料、染料と成形品の主成分である熱可塑性樹脂とが相容（溶）していない結果である。

A B S樹脂やH I P S樹脂、変性P P E樹脂、ゴム成分を添加したP P樹脂（主に自動車部品のバンパー材などに使用しているゴムで変性されたP P樹脂）などの樹脂材料を、成形加工して、塗装を施して、あるいは塗装は施さずに、粉碎して、ペレット化して再成形加工を繰り返すリサイクルを繰り返していくと、成形樹脂中に配合されているゴム状材料は、加熱溶融の段階で熱分解し、あるいは酸化劣化し、ゴムとしての弾性を失っていくことは上述した通りであり、参考例1などによっても確かめられた。

特に、樹脂中に添加されたゴム状材料でその分子中の直鎖に2重結合をもっている様ゴム（例えばA n S t - g - P Bなど）の場合は顕著である。一方A n S t - g - E P D M、A n S t - g - A N Mなどは2重結合をもたないか、あるいは

ssion Numbers. C2001-078359  
Accession Numbers. N2001-185080

04/03/2002, EAST Version: 1.03.0002

既往 P P E樹脂の改質にもちいるポリフェニル  
オキサイド樹脂やP C樹脂、P A樹脂、P E T樹脂、P B T樹脂  
衝撃強度や、耐油性を改善するのに添加するリサイクル助剤としてあげられ。

上述した様なゴム状材料をリサイクル材などその他の材料に添加すると  
度が向上するが、一方で剛性の低下が認められる場合には、剛性の高い材  
えば、A B S樹脂に対して、相容（溶）性のあるA S樹脂（例えば、分子量  
きなもの）、H I P S樹脂の対して、P S樹脂（例えば、分子量の大きなも  
などをさらに添加して、物性のバランスを取る。

難燃性の樹脂で、リサイクルを繰り返すと難燃剤の分解や、蒸発、昇華など  
よって難燃効果が喪失した時に添加するリサイクル助剤は、明細書に記載され  
難燃剤や難燃助剤などが難燃性を付与するためのリサイクル助剤である。熱可塑  
性樹脂成形品は様々な色に彩色（着色、カラーリング）されているので、熱可塑  
性樹脂製品を彩色する顔料、染料などもリサイクル助材に含まれることは上述し  
た。

これらの物質（添加するリサイクル助剤）が成形品の主成分である熱可塑性樹  
脂、あるいは塗膜を構成する熱可塑性樹脂とで相容（溶）性を示さない場合には  
、第3の成分として相容（溶）化剤や樹脂改質剤（以下「相容（容）化剤」と総  
称する）を添加し相容（溶）性をもたせる様にする。

例えば、ポリブタジエンゴム（ブタジエン系ゴム 略号；P B R、P B D、P  
B）は、A B S樹脂、H I P S樹脂に衝撃性を付与するのに有効な材料であるが  
、前記樹脂とは相容（溶）性が乏しいので、P B Rと相容（溶）化剤を添加して  
、2軸の高（強）混練押し出し機で、P B Rを細かく剪断して、成形用樹脂中に  
微分散させ相容（溶）させるなどの手法を用いることもある。

相容（溶）化剤の代表的なものはWO 9 7 3 8 8 3 8やその他文献に例示され  
ている。

この様に、リサイクル材の衝撃強度の回復にはゴム状材料を添加することが有  
効的ではあるが、ゴム状材料を多く添加してしまうと、衝撃強度は回復するが、  
剛性や曲げ、引っ張りの弾性率の低下を招いてしまう。この様な場合には例えば

DERWENT-ACC-NO: 1991-334427 ✓  
DERWENT-WEEK: 200132  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

US. exp. 5132349  
5132349

TITLE: Prepn. of resin compsn. having phenolic hydroxyl  
gps. - involves mixing  
melted phenolic resin with emulsifier, organo-polysiloxane,  
crosslinking agent  
and catalyst

INVENTOR: ASANO, M; IIMURO, S ; SHIMIZU, T ; LIMURO, S

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC [MITK]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0117536 (May 9, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PAGES	PUB-DATE MAIN-IPC	LANGUAGE
JP 3171266 B2 010	May 28, 2001 C08L 061/06	N/A
EP 456490 A 000	November 13, 1991 N/A	N/A
US 5132349 A 009	July 21, 1992 C08K 005/24	N/A
JP 04227949 A 010	August 18, 1992 C08L 061/06	N/A
EP 456490 A3 000	January 27, 1993 N/A	N/A
KR 9410216 B1 000	October 22, 1994 C08L 061/06	N/A
EP 456490 B1 017	December 11, 1996 C08L 061/06	E
DE 69123484 E 000	January 23, 1997 C08L 061/06	N/A
ES 2094793 T3 000	February 1, 1997 C08L 061/06	N/A
SG 46193 A1 000	February 20, 1998 C08L 061/06	N/A

DESIGNATED-STATES: DE ES FR GB DE ES FR GB

CITED-DOCUMENTS: NoSR.Pub; 3.Jnl.Ref ; FR 2217376 ; JP  
01230661 ; JP 03201467

状重合体 0 0 0 2 (スチレンのグラフト率が約 3 %)、およびゴム状重合体 0 0 0 3 (スチレンのグラフト率が 5 5 %) を P S 樹脂 (三菱モンサント化成 (株) 製 P S 樹脂 (G P P S) 7 5 重量部に対して前記ゴム状重合体 0 0 0 2、およびゴム状重合体 0 0 0 3 を 2 5 重量部それぞれ混ぜ合わせてペレット化した高衝撃ポリスチレン樹脂の I Z O D 衝撃強度を測定したところ、グラフト率が約 3 5 % の物では 3. 5 k g - c m / c m であるのに対して、グラフト率が約 5 5 % の物では、5. 8 k g - c m / c m を示した。

これはグラフト率が高い方が P S 樹脂とは相容 (溶) 性が良いことの結果であると推測される。

A S 樹脂と塩素化ポリエチレンからなる A C S 樹脂中の前記塩素化ポリエチレンも酸化劣化されにくい弹性を示す材料であるが、塩素化ポリエチレンは成形加工時、ペレット化の加熱溶融の段階で塩素ガス、塩化水素を遊離して成形機、金型を腐食する事が懸念される。

又、塩素化合物であることから焼却 (サーマルリサイクル) する場合にダイオキシンの発生について考慮する必要がある。

なお、熱可塑性樹脂にグラフト重合させたゴム状材料を添加した樹脂組成物は知られている (特開昭 5 7 - 1 3 9 1 4 0 号公報第 2 ページ (P P E 樹脂)、特開平 1 - 1 9 0 7 4 1 号公報第 2 ページ (スチレン系樹脂)、特開平 7 - 1 1 8 5 1 8 号公報第 3 ページ (P P E 樹脂))。しかし、かかるゴム状材料を添加してリサイクルする方法については記載がない。

ゴムの多くは単独では熱硬化性を示し、樹脂とは非相容 (溶) であるが、上述した様に熱可塑性樹脂のモノマーを公知の方法によってグラフト共重合などをさせることによって相容 (溶) 性をもち、熱可塑性を示す様になる。ゴムを構成するモノマーと、樹脂モノマーとを共重合 (ランダム、ブロックなど) などをさせる方法などによって製造された樹脂に熱可塑性エラストマーがある。この熱可塑性エラストマーもリサイクル材の衝撃強度を回復させたり、向上させたりする性質をもつ。熱可塑性エラストマーは、弹性をもつソフトセグメントの部分と、可塑性を示すハードセグメントの部分とが分子構造中に存在し、それらのいずれかの部分 (ソフトセグメント、あるいはハードセグメントの一部、あるいは総ての

; JP 63251452 ; US 4657951

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
	APPL-DATE	
JP 3171266B2	N/A	1991JP-0095996
	April 26, 1991	
JP 3171266B2	Previous Publ.	JP 4227949
	N/A	
EP 456490A	N/A	1991EP-0304176
	May 9, 1991	
US 5132349A	N/A	1991US-0696844
	May 7, 1991	
JP 04227949A	N/A	1991JP-0095996
	April 26, 1991	
EP 456490A3	N/A	1991EP-0304176
	May 9, 1991	
KR 9410216B1	N/A	1991KR-0007501
	May 9, 1991	
EP 456490B1	N/A	1991EP-0304176
	May 9, 1991	
DE 69123484E	N/A	1991DE-0623484
	May 9, 1991	
DE 69123484E	N/A	1991EP-0304176
	May 9, 1991	
DE 69123484E	Based on	EP 456490
	N/A	
ES 2094793T3	N/A	1991EP-0304176
	May 9, 1991	
ES 2094793T3	Based on	EP 456490
	N/A	
SG 46193A1	N/A	1996SG-0000425
	May 9, 1991	

INT-CL (IPC): C08K005/24; C08L061/06 ; C08L083/04 ;  
C08L083/06

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 456490A

BASIC-ABSTRACT: Prepn. comprises (1) mixing a heat-melted resin having phenolic hydroxyl gps. with an emulsifier, organopolysiloxane having silanol gps. on both ends of molecular chain, crosslinking agent and silanol condensation catalyst (2) conducting a condensation reaction with continuous or intermittent charge of water to the resultant mixt. (3) removing water.

特にEPM、EPDM、ANMを主成分としてグラフト化させたゴム状材料は熱可塑性を示し、しかも熱安定性が良いことから前記樹脂の最適なリサイクル助剤として有效地に活用できる。

この様なゴム状材料は成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性があり、しかも、熱可塑性を示すのでリサイクル粉碎材と混ぜ合わせてペレット化する時、あるいはリサイクル成形品の粉碎材と混ぜ合わせペレット化はせずにそのまままで再成形加工する場合、またペレット化したリサイクル材に混ぜ合わせ使用する場合に加熱溶融の段階で前記成形用樹脂を共に融けて前記成形樹脂中に分散する。

上述したゴム状共重合体の内で、ゴム成分に、オレフィン系ゴム（例えばEPM、EPDM）、ANMなどを主成分としてもちいたゴム状材料は加熱溶融の段階で酸化劣化を受けにくい。

結果この様な熱安定性の良いゴム状材料を主成分として配した成形材料、例えば、AS樹脂と、AnSt-g-EPM、AnSt-g-EPDM、AnSt-g-ANMとからなる成形用樹脂、PS樹脂とPS樹脂と相容（溶）性のある、St-g-EPM、St-g-EPDM、St-g-ANMとからなる成形用樹脂などはリサイクルを繰り返しても配合されているゴム状重合体は酸化劣化されにくいことから、リサイクルを繰り返してもゴム状材料の酸化劣化による衝撃強度の低下は少ない。PPE樹脂の変性に上記熱安定性の良いゴム状重合体または、前記熱安定性の良いゴム状重合体を配合した樹脂をもちいることで、リサイクル性が高い変性PPE系樹脂を製造することができる。

この様な熱安定性の良いゴム状材料を配した材料（例えばEPM-PS、EPDM-PS、ANM-PS、EPM-AS、EPDM-AS、ANM-ASなど）は、リサイクル性に向く材料としてではなく、耐候（光）性の高い材料でもある。

発明者はゴム状重合体でSt-g-EPDM（EPDMにおいて、エチレンは約75%、プロピレンは約20%、第三成分としてDCPが約5%）において、ゴム含有量が約38%、ゴムの平均の粒径が1.0μm、スチレンのグラフト率が約35%と約55%のそれぞれのゴム状重合体（St-g-EPDM）（ゴム

USE/ADVANTAGE - Excellent mechanical strength and electrical properties of phenol-base resins and crack and heat deterioration resistance of silicone rubber. Time dependant decrease in these properties and processability is not observed. It is useful in molded, cast and foamed materials, laminated prods., friction materials e.g. brake linings. (Previously notified in Week 9146)

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 456490B

EQUIVALENT-ABSTRACTS: A preparation process of a resin composition having phenolic hydroxyl groups comprising the steps of mixing a heat-melted resin having phenolic hydroxyl groups with an emulsifier, organopolysiloxane having silanol groups on both ends of molecular chain, a crosslinking agent for silanol condensation and a catalyst for and the silanol condensation, and conducting a condensation reaction of the organopolysiloxane in the resin having phenolic hydroxyl groups; characterised in that the condensation reaction is conducted with continuous or intermittent charge of water to the resultant mixture, the amount of water being 0.1 to 100 parts by weight per 100 parts by weight of the resin; and removal of water after finishing the reaction.

US 5132349A

Resin compsn. contg. phenolic-OH gps. is prep'd. by (a) mixing a heat-melted resin contg. phenolic-OH gps. with an emulsifier, organopolysiloxane contg. silanol gps. on both ends of its chain, a crosslinking agent for silanol condensation, and a catalyst for crosslinking.. Process then comprises (b) conducting condensation of the organo- polysiloxane in the resin with

S t - g - E B M · E B D M のようなスチレングラフトオレフィン系ゴム状重合体、S t - g - A N M のようなスチレングラフトアクリル系ゴム状重合体、S t - g - P B のようなスチレングラフトブタジエン系ゴム状重合体が選択されることが望ましい。該グラフトオレフィン系ゴム状重合体、アクリル系ゴム状重合体、ブタジエン系ゴム状重合体は P P E と近似したソルビリティパラメーターを有するスチレン重合鎖を枝として有し、P P E 系樹脂と良好な相容（溶）性を有するので、該グラフトオレフィン系ゴム状重合体は P P E 系樹脂に分離を起こすことなく安定に混合され、該 P P E 系樹脂のリサイクル助剤として使用可能である。

本実施形態においては、P P E とグラフトオレフィン系ゴム状重合体 S t - g - E P M の混合樹脂を E P M - P P E 、 S t - g - E P D M との混合樹脂を E P D M - P P E と、 S t - g - E P M 及び S t - g - E P D M との混合樹脂を E P M - E P D M - P P E 、 P S と E P M - P P E との混合樹脂 E P M - P S - P P E と、 E P D M - P P E との混合樹脂を E P D M - P S - P P E と、 S t - g - E P M 及び S t - g - E P D M との混合樹脂を E P M - E P D M - P S - P P E と、 P P E と S t - g - A N M の混合樹脂を A N M - P P E と、 P S と A N M - P P E との混合樹脂 A N M - P S - P P E と称する。

上述したゴムは、成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性が乏しく、熱可塑性を示さないものが多いので、これらのゴムに、前記成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一の、共通の、類似の分子骨格をグラフト共重合、共重合、ブロック共重合、ランダム共重合などをして熱可塑性をもたせることと、成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容（溶）性とをもたせる（これらは一種の「変性」である）。

これらゴム状材料は成形品の主成分である熱可塑性樹脂と相容（溶）性をもたせ、しかも、熱可塑性をもたせることでリサイクル粉碎材と混ぜ合わせてペレット化する時、あるいはリサイクル成形品の粉碎材と混ぜ合わせペレット化はせずにそのまで再成形加工する場合、加熱溶融の段階で前記成形用樹脂と共に融けて微分散する。

しかも、上述した様に変性されたゴム状材料は、熱可塑性を示す様になるので

continuous or intermittent charging of water to the mixt. obtd.; (c) dispersing crosslinked silicone rubber in the resin; and (d) removing water after finishing.

USE - Used in various moulding materials and friction materials requiring excellent mechanical strength, crack resistance, thermal shock resistance, stress relaxation resistance or abrasion resistance

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

PREPARATION RESIN COMPOSITION PHENOLIC HYDROXYL GROUP MIX  
MELT PHENOLIC RESIN  
EMULSION ORGANO POLYSILOXANE CROSSLINK AGENT CATALYST

DERWENT-CLASS: A21 A26 X12

CPI-CODES: A05-C01A; A06-A00B; A07-A03; A07-A03D; A08-D01;  
A11-A03;

EPI-CODES: X12-E02B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0415U; 5015U ; 5124U ;  
5126U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0009 0013 0032 0037 0202 0205 0209 0210  
0218 0150 0229 1277  
1279 1282 1304 1306 1357 1359 1361 1365 1373 1381 1517 1588  
1590 1602 1604 2001  
2002 2014 2020 2021 2198 2272 2276 2285 2299 2300 2302 2493  
2510 2511 2536 2545  
2548 2556 2560 2585 2600 2613 2617 2629 2632 2651 2658 2667  
2671 3283  
Multipunch Codes: 014 028 03- 032 034 038 040 05- 062 063  
064 075 08& 080 140  
147 15- 17& 180 198 200 213 214 215 216 217 218 219 220 221  
223 226 229 231 24-  
240 27& 292 299 31- 311 318 324 331 334 336 341 359 38- 400  
437 473 475 476 48-  
491 505 506 512 52& 541 551 552 556 567 570 575 58- 583 589  
592 593 597 599 604

ノンアルキル系ゴム状重合体といり）、ブタジエン系ゴム状重合体（ブタジエン系ゴム含有のスチレンまたは／及びスチレンと類似な单量体、アクリロニトリルまたは／及び他のニトリル系单量体とのグラフト共重合体で、以下スチレンニトリルグラフトブタジエン系ゴム状重合体という）が使用される。

上記单量体以外にオレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴムには上記单量体と共に重合可能な他の单量体がグラフト共重合されてもよい。

上記スチレンニトリルグラフトオレフィン系ゴム状重合体、スチレンニトリルグラフトアクリル系ゴム状重合体、スチレンニトリルグラフトブタジエン系ゴム状重合体はA S（あるいはA B S）と略同一なソルビリティーパラメーターを有するスチレンニトリル共重合鎖を枝としているので、A S（あるいはA B S）に対して良好な相容（溶）性を示す。

上記グラフトオレフィン系ゴム状重合体、グラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体においては、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴムは単独または二種以上の混合ゴムがもちいられてよいが、該オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴムの含有量が5～80重量%、望ましくは10～50重量%、グラフトされている单量体の含有量（グラフト率）が合計95～20重量%、望ましくは90～25重量%であり、スチレンニトリルグラフトオレフィン系ゴム状重合体、スチレンニトリルグラフトアクリル系ゴム状重合体、スチレンニトリルグラフトブタジエン系ゴム状重合体の場合にはスチレン系单量体が5～95重量%、ニトリル系单量体が95～5重量%の範囲が望ましい。この範囲で上記グラフトオレフィン系ゴム状重合体などは熱可塑性樹脂に対する相容（溶）性と、該熱可塑性樹脂に対する物性向上の効果、リサイクル性向上効果即ちリサイクルの際の耐衝撃性の低下防止効果とがバランスする。

前記グラフトオレフィン系ゴム状重合体、グラフトアクリル系ゴム状重合体、グラフトブタジエン系ゴム状重合体は、ゴム状成分がコア、グラフト部分がシェルであるにコア・シェル構造をもっているので、グラフト率が高い該グラフトオレフィン系ゴム状重合体などを該成形用熱可塑性樹脂に混合して使用する限りにおいて塗膜の付着性の低下など問題は起こらない。もともとオレフィン系ゴムは

608 623 629 681 688 720 723

他の単量体（他の成分）とはステレン、ノノナロードナルヒキニトロ等の单量体であれば特に限定しないが、一般にはメチルメタクリルレート、エチルメタクリルレートなどのアクリレート類や、N-フェニルマレイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、(p-ブロモフェニル)マレイミドメタクリレート、メチルメタクリレート、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド類、無水マレイン酸、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類などがあげられる。

AS樹脂、もしくはPS樹脂、PPE樹脂（変性PPE樹脂、変性PPE系樹脂を含む）とに相容（溶）性をもたせるために、上記ゴム状材料のEPM、EPDM、EBM、EBDM、ANM、PBなどのゴム類の存在下にグラフト重合可能な单量体混合物中の必須成分である、グラフト共重合させた、上記グラフト共重合体、または共重合体中の芳香族ビニル（スチレン系单量体）とは、スチレン、 $\alpha$ -アルキルモノビニリデン芳香族单量体（例えば $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、ビニルトルエン（例えば $\alpha$ -メチルビニルトルエンなど））、 $\alpha$ -メチルジアルキルスチレンなど）、環置換アルキルスチレン（例えばパラメチルスチレン、o-m、及びp-ビニルトルエン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-第3級ブチルスチレンなど）、環置換ハロゲン化（ハロ）スチレン（例えばo-クロロスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、2, 4-ジクロスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレンなど）、環-アルキル、環ハロー置換スチレン（例えば2-クロロ-4-メチルスチレン、2, 6-ジクロロスチレンなど）、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンの一種、または混合物がもちいられる。特にスチレンが好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル单量体を含有してもよい。

また一般にアルキル置換基は1～4個の炭素原子を有し、そしてイソプロピル及びイソブチル基を含む。この内モノビニリデン芳香族单量体の一種、もしくは混合物が好ましい。またアクリロニトリル系单量体（シアノ化ビニル系单量体）としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、 $\alpha$ -ハロゲン化アクリロニトリル、フマロニトリル及びこれらの混合物があげられる。

DERWENT-ACC-NO: 1989-312863  
DERWENT-WEEK: 198943  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High mechanical strength phenol! resin.compsn.  
prodn. - by adding  
emulsifiers to phenolic resin, adding silanol-contg.  
polysiloxane, etc.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0297765 (November 27, 1987) ,  
1987JP-0297764 (November  
27, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 01230661 A	September 14, 1989	N/A
009	N/A	
JP 94078473 B2	October 5, 1994	N/A
008	C08L 061/06	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP01230661A	N/A	1988JP-0282514
	November 10, 1988	
JP94078473B2	N/A	1988JP-0282514
	November 10, 1988	
JP94078473B2	Based on	JP 1230661
	N/A	

INT-CL\_(IPC): C08G008/28; C08L061/06 ; C08L061/06 ;  
C08L083:04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP01230661A

BASIC-ABSTRACT: Phenol resin compsns. are produced by  
adding 0.01-25 pts.wt. of  
(2) emulsifiers to 100 pts.wt. of (1) phenolic OH  
gp.-contg. resins, adding  
3-50 pts.wt. (3) end silanol gp.cont. organopolysiloxanes  
and 0.05-5 pts.wt.  
(4) crosslinking agents for silanol condensation to the  
mixts., and dispersing

クリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリールマレイン酸イミド、アルキルマレイン酸イミドなどの $\alpha$ - $\beta$ 不飽和有機酸またはその誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル；スチレン、メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；ビニルトリメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのビニルシランがあり、さらに1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペントジエン、エチリデンノルボルネン(4-エチリデン-2-ノンボルネン)などの非共役ジエンを少量共重合させてもよい。

本実施形態において、リサイクル助剤として使用されるゴム状重合体は、前記アクリル系ゴム、または $\alpha$ -オレフィン系ゴムの内で、ANM、EPM、EBM、EPDM、EBDMを主成分とするグラフト重合体であり、前記ゴム類にAnおよび／またはStとをグラフト重合させた三元グラフト共重合体(AnSt-g-ANM、AnSt-g-EPM、AnSt-g-EBM、AnSt-g-EPDM、AnSt-g-EBDMなど)であり、またオレフィン系ゴム状重合体の内でエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体において、共重合单量体として使用される $\alpha$ -オレフィンとは、炭素数が3～12の $\alpha$ -オレフィンであり、具体的にはプロピレン、ブテン-1、4メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などがある。

前記 $\alpha$ -オレフィンの一種または二種以上の重合体、あるいは該 $\alpha$ -オレフィンの一種または二種以上と共に重合可能な他の单量体の一種または二種以上との共重合体であり、特にエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンの一種または二種以上との共重合体あるいはさらにそれらと共に重合可能な他の单量体、特に非共役ジエン化合物との共重合体である。

前記該非共役ジエン化合物としては、例えばジシクロペントジエン、トリシクロペントジエン、トリシクロペントキエン、5-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5

silicone segment of (1) as globular fine granules having a dia. of 0.1-10 millimicrons.

Specifically, (2) are modified silicone oils contg. epoxy and/or polyoxyalkylene (POA) gps. in the side chains of organopolysiloxanes and ethylene oxide and/or propylene oxide adduct of alkylphenolformalin condensates. (1) are resol type phenol resins, polymers of phenolic cpds., and p-xylylene dihalides.

USE/ADVANTAGE - The compsns. are useful as moulding materials, friction materials, lamination materials, binders. They have good mechanical strength, crack resistance, thermal impact resistance, stress reflexing property, and low redn. of coefft. of friction and abrasion rate.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

HIGH MECHANICAL STRENGTH POLYPHENOL RESIN COMPOSITION  
PRODUCE ADD EMULSION  
PHENOLIC RESIN ADD SILANOL CONTAIN POLYSILOXANE

DERWENT-CLASS: A21 A26 A60

CPI-CODES: A05-C01A; A06-A00B; A08-D01; A08-D05; A08-S05;  
A09-A05; A12-S09;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5124U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0005 0013 0032 0202 0205 0218 0219 0150 0226  
0229 1277 1282 1306  
1359 1361 1517 1587 1588 1590 1594 1602 1604 1608 2001 2002  
2014 2020 2276 2285  
2300 2302 2511 2545 2612 2613 2617 2629 2657 2658 2668 2671  
2682 2718 3283  
Multipunch Codes: 014 02& 028 03- 034 035 038 040 05- 08&  
080 140 15- 17& 180  
198 200 213 214 216 219 226 229 231 24- 240 27& 292 299 31-

、ハロケン化ノタルコム、エチレン酢ビポリマー、ホリノルポリネン、S T R、C B R、I B R、I B B R、ポリエーテルゴム、クロロブチルゴム水素化ニトリルゴム、フッ素系ゴムのゴム製品やエチレン・酢酸ビニル共重合体、ソフトアクリル樹脂などがある。

ここでエチレン-プロピレンターポリマーとは、エチレン-プロピレンに第3成分であるエチリデン・ノンボーネン（略号；E N B）、ジシクロペントジエン（略号；D C P）、1, 4-ヘキサジエン（略号；1, 4-H D）などのモノマーアニットを共重合させたものである。文献によってはエチレン-プロピレンターポリマーもE P M（E P R）と記載している場合があるが、正確さを記するため本発明では、前記E P Mと、E P D Mとはあえて区別し取り扱う。

B Rのような主鎖に炭素-炭素二重結合を含むゴムは耐オゾン性に劣るので、水素添加など、あるいは他のゴムの単量体（たとえばオレフィン系ゴム、アクリルゴムを構成する単量体など）との共重合によって二重結合濃度（不飽和度）を低くするような処理が施されることが望ましく、またエピクロルヒドリンゴムは苛酷条件下ではオゾン亀裂が発生するので、耐オゾン性を改良するためにエピクロルヒドリン（E C H）とエチレンオキサイド（E O）にさらにグリシジルアクリレートあるいはメタクリレートを共重合させることが望ましい。

上記ゴム類は配合予定の樹脂とは非相容（溶）な場合が多いので、一般的には配合予定の樹脂のモノマーアニットをグラフト重合させ相容（溶）性をもたせる。例えば配合予定の樹脂がスチレン系樹脂の場合にはスチレン系単量体の一種または二種以上あるいは他の単量体の一種または二種以上の混合物がグラフト重合されたゴム状重合体、例えばゴム類がP B、アクリル系ゴム、E P M、E B M、E P D M、E B D MなどにA n及び／またはS tをグラフト重合させたゴム状重合体などを例示することができる。特にE P M、E B M、E P D M、E B D M、A n S t-g-E P M、A n S t-g-E P D M、S t-g-E P M、S t-g-E P D Mなどに代表される $\alpha$ -オレフィン系ゴム及び $\alpha$ -オレフィン系ゴム状重合体、アクリル系ゴム及びアクリル系ゴムにA n及び／またはS tをグラフト重合させたゴム状重合体は熱安定性が高く、長時間高温（例えば250°C、1時間程度）に曝されても、リサイクルを繰り返してもゴム弾性を失わない（低下が

318 324 336 341 38-  
473 475 476 477 48- 504 505 52& 531 551 552 556 567 597 598  
599 609 623 629 681  
688 720 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-138549

イノルする場合は、それらの何れ共に相容（溶）性を示すことが望よい。

(3) 上述した様に熱可塑性を示すことから、加熱溶融の段階（ペレット化、成形加工時の加熱溶融の段階）で溶融して、成形品の主成分である熱可塑性樹脂中に微分散すること。

(4) ゴム含有量が多く、少量での添加で物性回復ができる（添加量が少量ですむので経済的であるなど）こと。

(5) 加熱溶融の段階で、酸化劣化されにくい熱安定性に優れたゴム状材料であることは繰り返しリサイクルを実施した場合に添加量を少なくすることができる。

などの性質を持つことが要求される。

それらは上述した様な特性（熱可塑性や相容（溶）性）をもたせるために、熱可塑性樹脂を構成するモノマー（単量体）成分をゴムにグラフト共重合させたもの、あるいはゴム（ゴムを構成する単量体）とそれぞれのモノマーを交換（交互体）、ブロック、ランダムなどの構造で共重合させたものとがある。

また、交互体、ブロック、ランダムなどの構造で共重合させたものにさらに成形品の主成分である熱可塑性樹脂のモノマーをグラフト重合させたゴム状弹性体もある。

また、ゴムも1種類ではなく、2種類以上をもちいる場合もある。

ゴムが弹性をもつのは、その構造において2重結合をもっていること、分子構造が折りたたみ構造になっていたりすることである。2重結合をもつ場合にポリブタジエン（ブタジエン系ゴム）の様に分子構造の直鎖にもっているものと、エチレンープロピレンターポリマーの様に側鎖にもっているものと、エチレンープロピレンゴム、アクリル系ゴムなどの様に2重結合を待たないものとがある。直鎖に2重結合をもっている場合は、酸化劣化しやすい性質をもち、リサイクル助剤としてもちいる場合には各ターンごとに添加をしなければならない。一方側鎖に2重結合をもっていたり、2重結合をもっていなかったり、あるいはクロロプロレンゴムの様に酸素のアタックをプロテクトするような分子設計がなされているようなゴムはリサイクル時加熱溶融の段階で酸素劣化されにくいで前記ポリブタジエンのようなゴムに比べてリサイクルの各ターンごとの添加量を少なくす

DERWENT-ACC-NO: (1988-335915)

DERWENT-WEEK: 198847

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Phenol! resin compsn. for moulding etc. - contains  
organopolysiloxane  
contg. terminal silanol gp. and silanol condensn.  
crosslinking agent

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0084698 (April 8, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 63251453 A 007	MAIN-IPC N/A <u>October 18, 1988</u>	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP63251453A April 8, 1987	N/A	1987JP-0084698

INT-CL\_(IPC): C08J003/20; C08L061/06 ; C08L083/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP63251453A

BASIC-ABSTRACT: This new phenol resin compsn. is composed  
of 100 wt.% of resin

contg. phenolic-OH group 3-50 wt.% of organopolysiloxane

contg. a terminal

silanol gp. of formula (I) (2) and 0.05-5 wt.% of

crosslinking agent used for

silanol condensation (3). The segment composed of

organopolysiloxane contg.

terminal silanol gp. and crosslinking agent for silanol

condensation is

dispersed as up to 20 microns spherical fine granules. In  
(I), n is at least

10 and R is the same or different monovalent hydrocarbon  
gp.

Pref. phenolic resin (1) is novolak type phenol resin or  
resol type phenol

クリルゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3元グラフト共重合体（略号；A<sub>n</sub>S<sub>t</sub>-g-ANM）}である  
ものである。

本発明（請求項16に記載の第16発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第11発明において、

前記ゴム状材料は、アクリルゴムにスチレン（略号；S<sub>t</sub>）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体（アクリルゴム含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体（略号；S<sub>t</sub>-g-ANM）}である  
ものである。

本発明（請求項17に記載の第17発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第11発明において、

前記ゴム状材料は、ブタジエンにスチレン（略号；S<sub>t</sub>）とをグラフト重合（グラフト共重合）させたブタジエン系ゴム含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体（略号；S<sub>t</sub>-g-PB、S<sub>t</sub>-g-PBR、あるいはS<sub>t</sub>-g-PB（D、R）}）である

ものである。

本発明（請求項18に記載の第18発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第11発明において、

前記ゴム状材料は、エチレンープロピレンターポリマーにスチレン（略号；S<sub>t</sub>）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体（エチレンープロピレンターポリマー含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体（略号；S<sub>t</sub>-g-EPM）}である

ものである。

本発明（請求項19に記載の第19発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第11発明において、

前記ゴム状材料は、エチレンープロピレンゴムにスチレン（略号；S<sub>t</sub>）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた共重合体（エチレンープロピレンゴム含有（の）スチレン（との）グラフト共重合体（略号；S<sub>t</sub>-g-EPM）}である

resin. Pref. polymer of phenol cpd. and para-xylyene dihalide or polymer of phenol cpd. and paraxylilene dialkyl ether is used. Pref. crosslinking agent is polyfunctional silane contg. at least three functional gps. binding to silicon, e.g., alkoxy, acryloxy, ketooxim, alkenyloxy, aminooxy, amino gp. and H, or a silicone intermediat e of which methoxy equiv. is 180-300, and methylhydrodiene polysiloxane.

USE/ADVANTAGE - Used for moulding material and friction material, having good mechanical strength, good crack resistance, good heat impact resistance and good heat degradation resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

POLYPHENOL RESIN COMPOSITION MOULD CONTAIN ORGANO POLYSILOXANE CONTAIN TERMINAL SILANOL GROUP SILANOL CONDENSATION CROSSLINK AGENT

DERWENT-CLASS: A21 A26

CPI-CODES: A05~C01A; A06~A00B; A07~A03; A08~D01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0018 0205 0218 0226 1277 1306 3195 1353 1369  
1381 1383 1920 2020  
2285 2297 2299 2300 2541 2545 2585 2600 2613 2617 2629 2650  
2651 2669 3283

Multipunch Codes: 014 02& 040 05- 140 153 163 213 214 217  
220 223 225 229 231  
273 311 331 341 38- 393 473 476 48- 480 504 52& 541 551 552  
556 567 575 583 589  
59& 592 593 623 629 683 721

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-148734

前記ゴム状材料に付加する樹脂骨格がスチレン（略号； S t）である

ものである。

本発明（請求項 1 2 に記載の第 1 2 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 1 0 発明において、

前記ゴム状材料は、アクリロニトリル（略号； A n）とスチレン（略号； S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元共重合体〔ブタジエン系ゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号； A n S t - g - P B, A n S t - g - P B R, あるいは A n S t - g - P B (D, R) ）〕である

ものである。

本発明（請求項 1 3 に記載の第 1 3 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 1 0 発明において、

前記ゴム状材料は、エチレンープロピレンターポリマーにアクリロニトリル（略号； A n）とスチレン（略号； S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元グラフト共重合体〔エチレンープロピレンターポリマー含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号； A n S t - g - E P D M）〕である

ものである。

本発明（請求項 1 4 に記載の第 1 4 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 1 0 発明において、

前記ゴム状材料は、エチレンープロピレンゴムにアクリロニトリル（略号； A n）とスチレン（略号； S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元グラフト共重合体〔エチレンープロピレンゴム含有（の）アクリロニトリル（と）スチレン（との）3 元グラフト共重合体（略号； A n S t - g - E P M）〕であるものである。

本発明（請求項 1 5 に記載の第 1 5 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 1 0 発明において、

前記ゴム状材料は、アクリルゴムにアクリロニトリル（略号； A n）とスチレン（略号； S t）とをグラフト重合（グラフト共重合）させた 3 元共重合体（ア

DERWENT-ACC-NO: 1986-267330  
DERWENT-WEEK: 198641  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Binder for abrasive material - comprises polymer from phenol resin and poly organo-siloxane used in automobiles, railway vehicles or industrial equipment

PATENT-ASSIGNEE: GUN-EI CHEM IND CO LTD[GUNEN], SHINETSU CHEM IND CO LTD[SHIE]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0034109 (February 22, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 61192711 A	August 27, 1986	N/A
006	N/A	
JP 94092524 B2	November 16, 1994	N/A
004	C08L 061/14	
US 4657951 A	April 14, 1987	N/A
000	N/A	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP61192711A	N/A	1985JP-0034109
February 22, 1985		
JP94092524B2	N/A	1985JP-0034109
February 22, 1985		
JP94092524B2	Based on	JP61192711
N/A		
US 4657951A	N/A	1986US-0828066
February 10, 1986		

INT-CL (IPC): C08G008/28; C08G077/38 ; C08G081/00 ;  
C08J005/14 ;  
C08L061/14 ; F16D069/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP61192711A

BASIC-ABSTRACT: Binder comprising modified phenol resin, resin is obtd. by

前記ゴム状材料は、ホリフタシエンを主成分とする

ものである。

本発明（請求項 7 に記載の第 7 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 5 発明において、

前記ゴム状材料は、エチレンープロピレンターポリマーを主成分とする  
ものである。

本発明（請求項 8 に記載の第 8 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 3 発明において、

前記ゴム状材料は、エチレンープロピレンゴム、またはアクリルゴムを主成分  
とする

ものである。

本発明（請求項 9 に記載の第 9 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 1 発明において、

前記ゴム状材料は、前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂と同一（あるいは共通）または類似の樹脂骨格を有する  
ものである。

本発明（請求項 10 に記載の第 10 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 9 発明において、

前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂が、A S 樹脂、A B S 樹脂、またはこれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンドであって、

前記ゴム状材料に付加する樹脂骨格がアクリロニトリル（略号； A n ）とスチレン（略号； S t ）である  
ものである。

本発明（請求項 11 に記載の第 11 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、

前記第 9 発明において、

前記樹脂成形品の主成分である熱可塑性樹脂が、P S 樹脂、H I P S 樹脂、P P E 樹脂、またはこれらの樹脂を主成分とするポリマーアロイ、あるいはポリマーブレンドであって、

modifying resin with organopolysiloxane with units of R'SiO1.5 and/or SiO2 (R' is hydrocarbon or subst. 1-8C hydrocarbon. Pref. organopolysiloxane includes e.g. (R<sub>2</sub>SiO1.5)<sub>a</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(R<sub>3</sub>SiO0.5)<sub>c</sub>(R<sub>4</sub>SiO)<sub>d</sub> (R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are (subst.)1-8C hydrocarbon; a,b,c and d are integer; a/(a+b+c+d) is 0.1-1.0). Cpd. is obtd. by hydrolysing organosilane in an organic solvent. Organosilane includes e.g. methyltri-, dimethyldi, trimethyl- or phenyltri-chlorosilane or diphenyldimethoxysilane. Resin. includes e.g. phenol novolak or resol. The modification is carried out by mixing resin and the organopolysiloxane in an organic solvent contg. ester-interchange reaction catalysts, at 100-170 deg. C for 4-16 hrs.. The ratio of the organopolysiloxane and resin ranges 10/100 -150/100 by wt..

USE/ADVANTAGE - The binder with improved resistance to heat and abrasion, is obtd.. A damping parts used i automobiles, railway vehicles or industrial equipment obtd.. Part kept the abrasion property (i.e. reduced lubricating property) for a long period.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 4657951A  
EQUIVALENT-ABSTRACTS: A friction member is formed by consolidating (A) 100 pts. wt. fibrous base material, e.g., asbestos fibres, phenolic resin fibres; with (B) pref. 10-35 pts. wt. binder comprising (a) a phenolic resin modified with (b) an organopolysiloxane (OPS) contg. in the molecule at least 1 tetrafunctional unit SiO<sub>2</sub> and at least 1 trifunctional unit RSiO1.5, where R is (subst.) monovalent 1-8C hydrocarbyl.

100 Pts. wt. of the phenolic resin are pref. modified with 10-150 pts. wt. of an OPS, esp. of formula

可能であるとともに、衝撃強度を向上させる性質を備えたゴム状材料を添加する  
する、また難燃性をもつ材料を添加するという本発明の技術的思想に着眼し、さ  
らに研究開発を重ねた結果、衝撃強度、および難燃性を回復向上させ、また塗膜  
の付着性を充分に保つという目的を達成する本発明に到達した。

本発明（請求項 1 に記載の第 1 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイ  
クル方法において、

リサイクル材の物性を回復するために添加するリサイクル助材として、前記樹  
脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容（溶）性をもち混ぜ合わ  
せて成形可能であるとともに、熱可塑性を示すゴム状材料を添加する  
ものである。

本発明（請求項 2 に記載の第 2 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第 1 発明において、

前記ゴム状材料は、その分子構造に 2 重結合を有する  
ものである。

本発明（請求項 3 に記載の第 3 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第 1 発明において、

前記ゴム状材料は、その分子構造に 2 重結合を有しない  
ものである。

本発明（請求項 4 に記載の第 4 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第 2 発明において、

前記 2 重結合が、分子構造の直鎖に配されている  
ものである。

本発明（請求項 5 に記載の第 5 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第 3 発明において、

前記 2 重結合が、分子構造の側鎖に配されている  
ものである。

本発明（請求項 6 に記載の第 6 発明）の樹脂成形品のリサイクル方法は、  
前記第 4 発明において、

(RSiO<sub>1.5</sub>)<sub>a</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(R<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>)<sub>c</sub>(R<sub>2</sub>SiO)<sub>d</sub>

where R has above meanings; a, b, c and d are greater than 0; a and b are not simultaneously 0; the ratio a/(a+b+c+d) is 0.1-3. The OPS contains 0.1-50% OH and alkoxy. 100 Pts. wt. of the binder esp. contain 5-20 pts. wt. crosslinking agent able to donate HCOH.

USE/ADVANTAGE - For brake shoes or brake blocks in cars, railway trucks, industrial machines; the friction member has a considerably better heat resistance and wear resistance than known ones without any decrease in the softening point or becoming slippery or cracking with time.  
(5pp)

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

BIND ABRASION MATERIAL COMPRIZE POLYMER PHENOL RESIN POLY ORGANO SILOXANE AUTOMOBILE RAILWAY VEHICLE INDUSTRIAL EQUIPMENT

DERWENT-CLASS: A21 A26 A81 A88 Q63

CPI-CODES: A05-C01B1; A06-A00E1; A10-E22A; A12-A03;  
A12-A05D;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1644U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0202 0073 0231 1277 1306 1971 2001 2051 2065  
2152 2172 2198 2202  
2600 2657 2687 2751 3300  
Multipunch Codes: 014 04- 05- 07& 09& 140 15& 229 231 24-  
263 278 331 344 346  
355 359 38- 541 55- 57& 59- 597 598 609 623 629 672 689 693  
723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-115529

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-199773

衝撃強度を回復させるのにもちいるゴム状成分に関する例示はされてはいるが、発明の詳細な説明や実施例から、ゴム状成分を添加し、衝撃強度の回復をはかることのみが言及されているにすぎない。

特開平7-228722には、変性PPE樹脂とポリアミド樹脂のアロイに成形品の主成分である熱可塑性樹脂とは相容(溶)性を示さない塗料をもちいて塗装した塗装成形品を塗膜付きのまま粉碎し、水素添加スチレンーブタジエンーブロック共重合体を添加し、リサイクルと相容(溶)性のない塗膜の混入によって低下した衝撃強度の回復をはかることが示されている。水素添加スチレンーブタジエンーブロック共重合体を添加量が多くなると塗膜の付着性の低下が想定される。

また、ゴム状成分についての詳細な記載はなく、難燃剤、難燃助剤を添加し難燃性をもたせたり、回復させることに関しての記載もない。

特開平10-204207、特開平10-168357、特開平10-168343などにはリサイクル材にバージン(ヴァージン)材を加えることに関しての記載があるが、バージン材によって物性の回復をおこなうには、相当量を添加しなければならず決して経済的ではない。また高いリサイクル材の使用率は望めない。

本発明は、熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、上記従来のリサイクル技術における問題点である衝撃強度、および難燃性の低下の問題点を解消し、衝撃強度、および難燃性を回復向上させること、または添加するリサイクル助剤によっても塗膜の付着性を低下させないことを課題とする。

### 発明の開示

そこで本発明者は、熱可塑性樹脂が主成分である樹脂成形品をリサイクルする樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル助材として、前記樹脂成形品の主成分である前記熱可塑性樹脂に対して相容(溶)性をもち混ぜ合わせて成形